



TITLE:

ガソリン合成中間工業試験第八回 報告. 熱水加熱式合成爐による合成 試験

AUTHOR(S):

兒玉, 信次郎; 舟阪, 渡; 橋本, 義一郎; 村田, 義夫; 平尾, 説市; 田原, 秀一; 松村, 彰一; 河東, 準; 多羅間, 公雄; 近藤, 禎造

CITATION:

兒玉, 信次郎 ...[et al]. ガソリン合成中間工業試験第八回報告. 熱水加熱式合成爐による合成試験. 化学研究所講演集 1941, 11: 9-21

ISSUE DATE:

1941-04-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73696>

RIGHT:

ガソリン合成中間工業試験第八回報告

熱水加熱式合成爐による合成試験

喜 多 研 究 室

工學博士 兒 玉 信 次 郎

工 學 士 舟 阪 渡

橋 本 義 一 郎

村 田 義 夫

平 尾 説 市

理 學 士 田 原 秀 一

理 學 士 松 村 彰 一

工 學 士 河 東 準

工 學 士 多 羅 間 公 雄

工 學 士 近 藤 禎 造

緒 言

京大合成石油試験工場の設立の目的は、1927年以來喜多研究室に於て研究されて來たフィッシャー法に關する研究を中心として、本法を大工業化するに要する基礎的の諸資料を蒐め、我が國に於ける技術により本法を工業化すべき基礎を確立せんとするにあつた。

この目的に向つて本試験工場に於て今日迄遂行された實驗結果を觀ると次の様である。即ち先づ從來實驗室に於ては、ガラス製反應管に収めた觸媒を特殊の電氣爐により反應溫度に加熱し、これに毎時4lの如く極めて小なガス流速で合成用ガスを通して實驗してゐたのであつて、この合成用ガスも一酸化炭素は蟻酸の熱分解により、水素は市販のポンプ入りの電解水素を用ひ、共に純度の高いガスを適當な割合に可及的正確に混合して使用してゐたのである。一方本法を工業化する場合に就て考へてみると、第一に原料ガスを石炭又はコークスの如きより多量に製造し、そのガス組成を適當に變更し、又そのガスを極めて高度に精製しなければならないこと、第二に多量の觸媒を工業的に製造しなければならないこと、第三に毎時1000m³の合成ガスを處理する容量を有し、合成反應に際して放出される著しい反應熱を完全に除去し出来るだけ均一に加熱し且つこの反應熱を利用し得る如く適當に設計された合成爐を建設しなければならない。ドイツに於ては斯様な合成爐として熱水加熱式合成爐を使用し、この反應熱を利用して水蒸氣を發生せしめこれを原料ガスの製造等 に供してゐる由である。第四に解媒の再生の

問題があり、其の他反應ガスより合成油を採取すること、合成油の品質を適當に改良して目的の製品を製造すること等の諸問題がある。就中最も問題となるのは第一の原料ガスの高度精製、第二の觸媒の工業的製造、第三の適當な合成爐の設計及製作及第四の觸媒の再生に關する問題である。第一及第二の問題に就ては本試験工場の設立された當初より種々努力の結果比較的短期間に於て先づこの程度（毎時 100m^3 のガスを處理する）の半工業的實驗を遂行するには略差支へない程度に迄解決されたのである。第四の觸媒の再生に就てもコバルト觸媒に關しては或る程度解決してゐる。第三の合成爐の問題は極めて重大であり、本試験工場に於ける主要問題をなすもので次の様な段階を経て極めて着實に研究されたのである。即ち先づ第一期試験として毎時 100l の合成ガスを處理する鐵製の熱油加熱觸媒内置き式合成爐（觸媒を反應管に收めその周圍に加熱油を循環せしめる方式の合成爐）を三種設計製作し、原料ガスとしては實驗室に於けると同様の極めて純度の高い合成用ガスを用ひ、實驗室に於て調製したコバルト系タブレット觸媒を用ひて合成試験を行つた。其の結果極めて好成績を得て鐵製の合成爐に於てもガラス管に於けると同様に合成し得る事が明となり、尙反應管の適當な内徑を察知する事が出来た（第一回報告、昭和12年12月）。そこで第二期試験として毎時 10m^3 の合成用ガスを處理する合成試験に移つた。即ち毎時ガス處理量 10m^3 の容量を有する熱油加熱觸媒内置き式合成爐を設計製作し、原料ガスもコークスを原料とした水性ガスを用ひ豫めこれより硫化水素を除去しこれに電解水素を混合して適當なガス組成となしこれを高度に精製して合成用ガスとなし、觸媒は半工業的に製造したコバルト系タブレット觸媒を使用し、斯くして約二週間に亘る連續の合成試験にも有効ガス含量を考慮に入れると實驗室に於けると略同様の合成結果が得られ、ガソリン合成の大工業化の可能性が認められて來たのである（第二回報告、昭和13年7月）。然乍ら前記の如く熱經濟の點より優れた熱水加熱式合成爐に於ては熱水が高壓となる爲、從來の合成爐とは逆に合成爐中に設けられた冷却管に高壓の熱水を通し、その外部に觸媒を收める様な構造に爲なければならない。斯様な觸媒の收容方法（觸媒外置きと呼ぶことにする）は合成反應に如何なる影響を及ぼすか又斯様な合成爐を設計するに要する資料を得る爲に先づ第一に毎時 3m^3 の、次に毎時 10m^3 のガス處理量（即ち觸媒充填量夫々 30l 及 100l ）を有する觸媒外置き式合成爐を設計製作し、冷却管中には熱油を循環せしめ、コバルト系タブレット觸媒を使用し、原料ガスも前記同様の水性ガスと電解水素の混合ガスを高度に精製したものを用ひ、種々の實驗條件で合成試験をなし、斯様な觸媒外置き式合成爐に於ても、前記の觸媒内置き式合成爐に於けると殆ど同様の合成成績が得られる事が明となり、尙冷却管群のピッチの適當な大きさを定める事が出来又冷却管群に對する合成用ガスの流通方向は合成反應に大した影響を及ぼさない事が認めら

れた⁽³⁾(第四回報告, 昭和14年2月). 茲に於て愈々熱水加熱式合成爐の設計製作が可能となり, 毎時ガス處理量 6 m^3 の熱水加熱式合成爐により, コバルト系タブレット觸媒を使用して半工業的試験が行はれたのである. 本報ではかかる合成試験の結果を報告する.

本實驗は本試験工場に於ける第16回實驗に相當し, 昭和14年9月22日より同年10月3日まで連續13日間に亘り行はれたものである.

而して後に詳記する様に本實驗は極めて好成績に終り, コバルト觸媒に關してはこゝに第二期試験を完了したのである. この經驗を以て毎時 100 m^3 の合成用ガスを處理し得る熱水加熱式合成爐の設計が可能となつたのである. この熱水加熱式合成爐により毎時 100 m^3 のガスを處理する合成試験をなす事が本試験工場設立の最終の目的であつて, この成功により本法を大工業的に遂行する場合の一単位となるべき毎時 1000 m^3 のガスを處理する合成爐の設計が可能となるのである.

實 驗 之 部

觸 媒

本實驗に使用したコバルト系タブレット觸媒の活性は第1表に示した如く反應溫度 205°C にてガス收縮率 78.8%, 合成油收率 111 cc/m^3 で, これは實驗室に於て純粹の $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ の混合ガスを使用して得た結果である. この觸媒の組成は $\text{Co} + 10\% \text{ Cu} + 5\% \text{ Th} + 2.5\% \text{ U} + 125\%$ 珪藻土である. 本實驗には斯様な觸媒 58l を使用した. 尙この觸媒は從來のそれより小型に成型したものである.

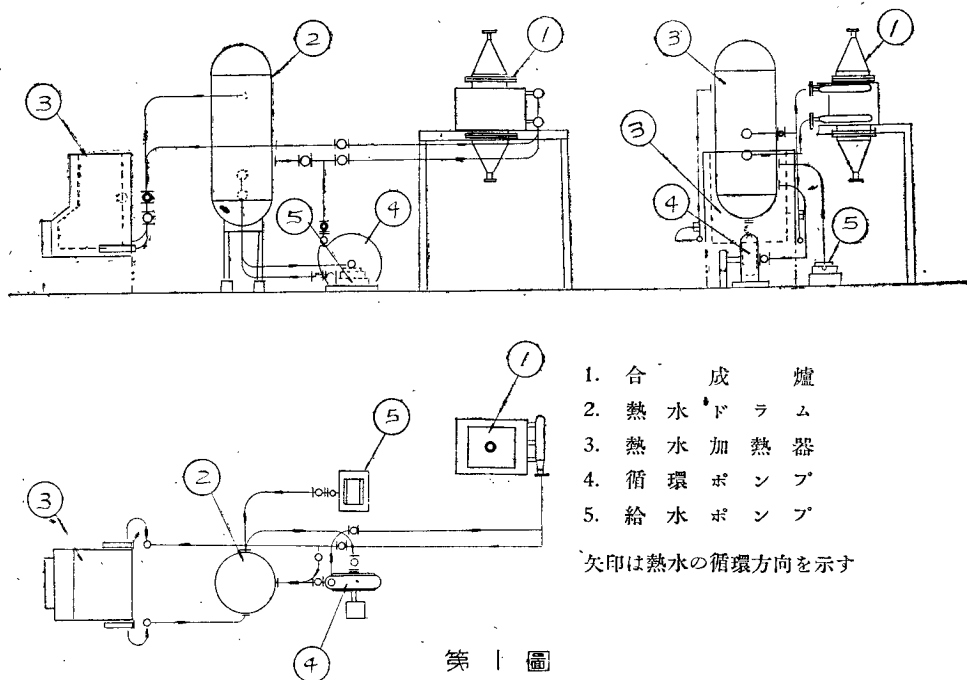
第1表 觸 媒 の 活 性

反應溫度 $^\circ\text{C}$	還元時間 時	ガス流速 l/時	反應時間 時	ガス收縮率 %	液狀生成物收量			cc/m^3 合成油合計
					水	燈油	揮發油	
205	20	4.0	20	78.8	190	65	46	111

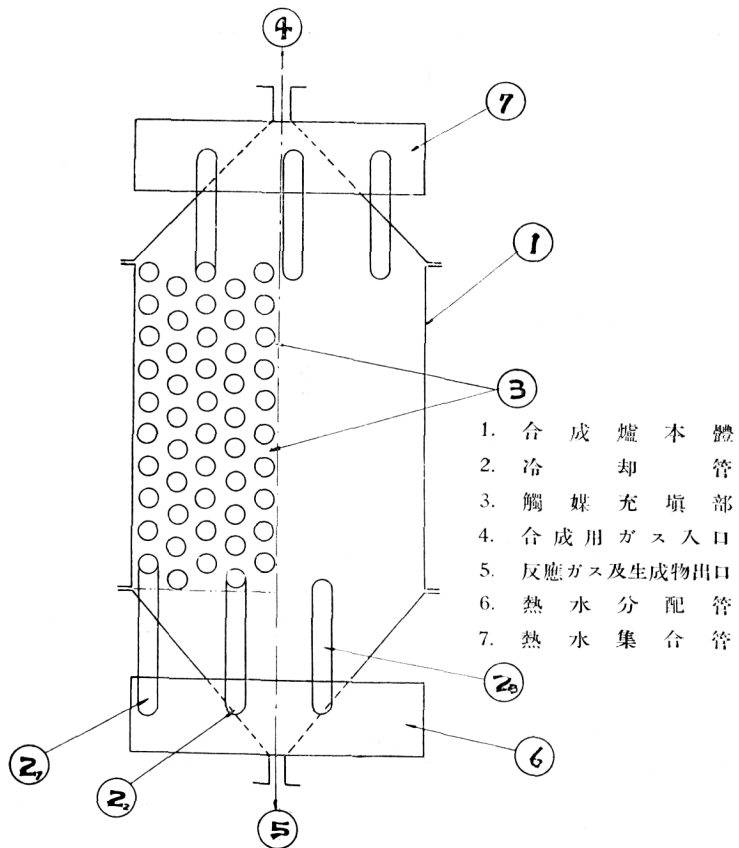
熱水加熱式合成裝置

熱水加熱式合成裝置は第1圖に示した如く熱水の加熱器, 熱水の循環ポンプ, 熱水を貯藏するドラム, 熱水加熱式合成爐, 給水ポンプ, 安全弁, 壓力計等よりなつてゐる. コバルト觸媒の最適反應溫度は $200 \sim 215^\circ\text{C}$ であり, 熱水の溫度をこの程度に保持するとその壓力は約 $15 \sim 21 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ) となる. 更に近時強力な活性を保持さすに成功した鐵觸媒を使用する場合には熱水の溫度を $230 \sim 250^\circ\text{C}$ に保つ事が必要となるが, すると熱水の壓力は約 $27 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ) となる. 従つてこの熱水加熱式合成裝置はこれ以上の壓力に耐え得る如く設計製作されてゐる事は勿論である. 尙本實驗に使用した熱水加熱裝置は毎時 100 m^3 の合成用ガスを處

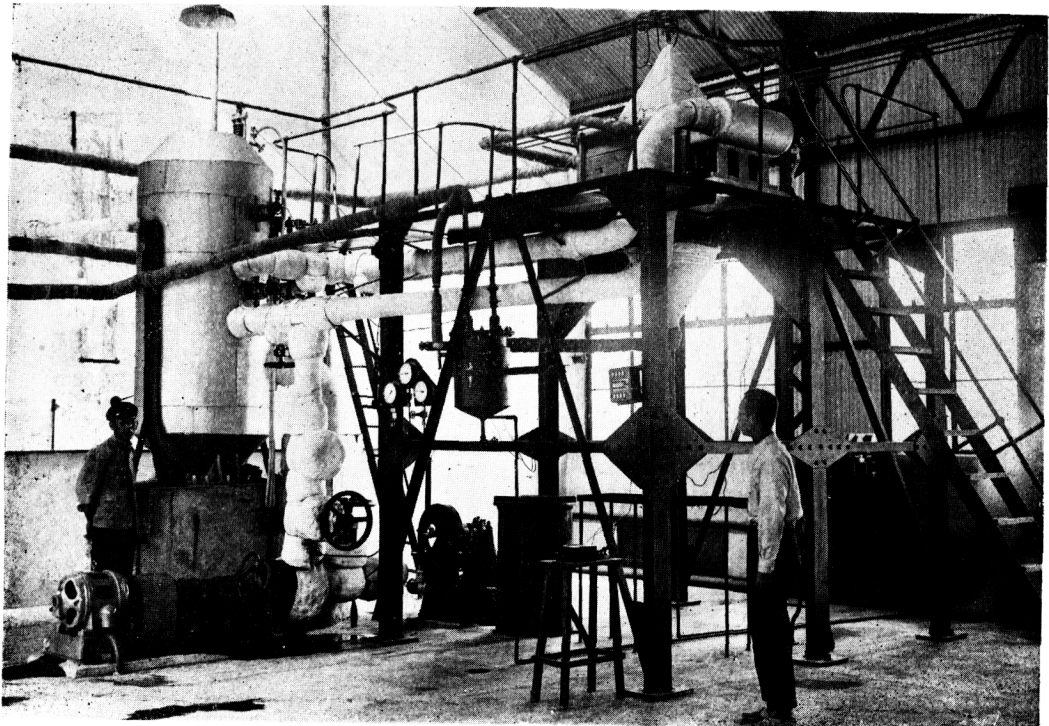
理する實驗に使用出来るように設計製作されてゐるのである。之等の熱水加熱式合成装置一式は川崎重工業株式會社に於て製作されたものであり、熱水の加熱器は川崎ラメント式熱水加熱器を採用した。熱水加熱式合成爐は、本報の初頭に記した様に、ガス處理量毎時 6 m^3 の容量即ち觸媒約 60 l を充填し得るもので、これは本試驗工場に於ける合成爐 No. 8 に相當する。この合成爐の内部には第 2 圖より明なる様に數多の冷却管を配置し、この中に熱水加熱器により適當の溫度に加熱した高壓の熱水を循環ポンプにより強制循環せしめ觸媒の溫度を出来るだけ均一になし得るようになってゐる。その爲冷却管の構造及配置には特殊の工夫が施されてゐる。觸媒は之等の冷却管の間隙に收められる、即ち觸媒外置式になつてゐる事は勿論である。この熱水加熱式合成装置一式は相當大きい容量を有し、後述する様に熱水の溫度を一定に保持する事は容易であつた。此等の諸装置の大體の構造及配置を第 1 圖に示した。此等により操作法も大體理解出来るものと思ふ。尙合成爐等の全景と熱水加熱器を夫々第 3 及 4 圖に示した。

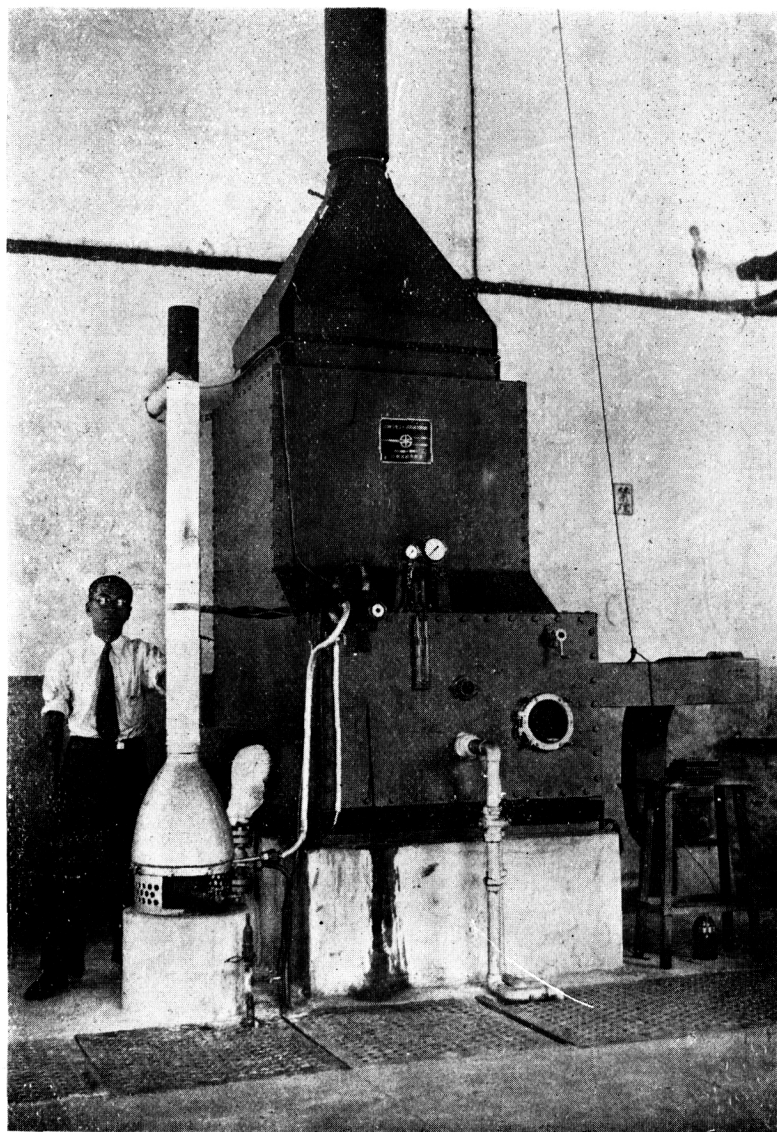


第 2 圖



第 3 圖





第 4 圖

本實驗では上記の熱水加熱式合成装置を使用した點が從來の熱油加熱式合成装置により實驗した場合と異なるのみで、原料の水性ガスの製造、電解水素の製造、水性ガスより硫化水素を除去する装置、ガスの混合装置、合成用ガスの高度精製（有機硫黄化合物の除去）装置、反應ガスより水、パラフィン分、燈油分、揮發油分及ガソール分を採取する装置は從來使用したものをそのまま用ひた。従つてその操作法も從來通りである。

原 料 ガ ス

コバルト系觸媒により合成する點より, サイロックス法及水酸化鐵法(乾式法)により豫め硫化水素を除去した水性ガスに, 電解水素を混合し $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:2$ にし, これを $230\sim 180^\circ\text{C}$ に加熱した有機硫黄固定劑(ルツクスマスに夫々 10wt. % の水酸化銅及苛性ソーダを添加したもの)に通じ, 有機硫黄化合物をその中に固定除去して合成用ガスとした. 此等の裝置及除去劑は何れも從來のものをそのまま連續して使用した. 斯くして合成用ガスは第 6 表 A に示す様に $0.6\text{g S}/100\text{m}^3$ 程度まで高度に精製されてゐたのである. 尙本實驗に使用した水性ガスのガス組成及硫黄含量を第 3 表 A に記載した. 電解水素の純度は常に 99.9 % 以上保持されて居た(不純物は酸素). ガスの分析方法及ガス中の硫黄含量定量法も從來通りである.

一般實驗條件

前記の如く合成爐には觸媒を約 58 l ばかり充填する事が出来たので, ガス流速を $6\text{m}^3/\text{hr}$ に保持した. 即ちガス空間速度を從來通り約 100 にした. 反應溫度は $210\sim 215^\circ\text{C}$ を保持する如く熱水の溫度を調節した. 尙本實驗の終期に於て一時ガス流速を $4.5\text{m}^3/\text{hr}$ に下げガス空間速度の影響を調べ又後に更に反應溫度を若干上昇せしめた.

實驗の經過, 結果及其の考察

前記の如く高度に精製した合成用ガスを $6\text{m}^3/\text{hr}$ の流速にて合成爐に通しつゝ加熱用の水を循環せしめ, 次第にこれを加熱し始め, 加熱開始後約 12 時間にして熱水の溫度は略 205°C に達し, 觸媒も略同溫度に加熱された結果次第にガスの收縮を認めるに到つた. この觸媒の溫度が 205°C に達した點を實驗時間第 0 時とした. 次第に觸媒の還元が進み且つ熱水の溫度を上昇さすにつれガスの收縮率も上昇し實驗時間第 19 時には熱水の溫度(合成爐入口に於ける)は 208°C でガス收縮率は 40% を越え, 第 25 時にはやはり 208°C にて 50% を越えた. かくして實驗時間第 36 時目頃には觸媒の還元は大體完了したものと認められた. これより合成爐入口に於ける熱水の溫度を 210°C に保持し, かくして合成實驗は正常な状態となつたのである. 合成試験の結果は第 2 表に示す如く, この實驗時間第 36 時より第 204 時まで同一條件即ち合成爐入口に於ける熱水の溫度は 210°C , 觸媒の溫度は $212\sim 216^\circ\text{C}$, ガス流速は $6\text{m}^3/\text{hr}$ (溫度の補正を入れないで)にて連續の實驗をなした. かくして少くとも實驗時間 180 時目頃までは殆んど觸媒の疲勞も認められず, ガス收縮率は 52~62%, 合成油收率 $84\sim 92\text{cc}/\text{m}^3$ を示し, この結果は合成用ガスが炭酸ガス及窒素で稀釋されてゐて, コバルト觸媒の最適ガス組成の $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ として存在する有効ガス含量が 75~85% (平均 80%) である事を考慮に入れると, この觸媒を實驗室に於いて純粹のガスを使用して實驗した結果(第 1 表参照)と略同一であり, 極めて満足すべき結果が得ら

れたのである。實驗時間第180時以後稍觸媒の疲勞が認められたが、この場合の合成油の收率も尙本實驗に於ける最高値の80%以上を示した。

實驗時間第204時目以後24時間に亘りガス流速を $4.5\text{m}^3/\text{hr}$ に下しガス空間速度を少し(約75)小にした所果してガス收縮率及合成油收率共若干に上昇した。更に實驗時間第228時以後合成爐入口に於ける熱水の溫度を 2°C だけ高め反應溫度を $213\sim 217^\circ\text{C}$ に上昇せしめた結果、大體本實驗での最高の合成成績の80%程度の成績を保持する事が出来た。この場合更に好成績の得られる事が豫想されてゐたのであるが、この程度の成績しか得られなかつたのは、この間に停電の事故があり、其れ以後ガスの混合が稍不調となつた事が大いに影響してゐるものと思はれる。更に反應溫度をこれより上昇させたならば長期に亘りこの程度の合成成績を保持さす事は容易であらう。

全實驗を通じて水 173.7 l 、パラフィン分 15.1 l 、燈油分 19.8 l 、ガソリン分 64.4 l 、合成油合計 99.3 l 、及ガソール 7232 l を得た。これに對して 1309.1 m^3 (溫度の補正を加ふ)の合成用ガスを通じ、平均ガス收縮率 51.3% 、平均水收率 $133\text{ cc}/\text{m}^3$ 、平均合成油收率 $76\text{ cc}/\text{m}^3$ 、平均ガソール收率 $5.5\text{ l}/\text{m}^3$ を示した。この中觸媒の還元に要した時間を除く即ち合成反應が正常な状態に達してから終期まで(實驗時間第36~252時)の合成成績は平均ガス收縮率 54.1% 、平均水收率 $137\text{ cc}/\text{m}^3$ 、平均合成油收率 $83\text{ cc}/\text{m}^3$ 、平均ガソール收率 $6.0\text{ l}/\text{m}^3$ である。更に實驗條件が一定(反應溫度 $212\sim 216^\circ\text{C}$ 、ガス流速 $6\text{ m}^3/\text{hr}$ 、實驗時間第36~204時)の間のみ合成成績は平均ガス收縮率 56.4% 、平均水收率 $140\text{ cc}/\text{m}^3$ 、平均合成油收率 $85\text{ cc}/\text{m}^3$ 、平均ガソール收率 $6.2\text{ l}/\text{m}^3$ を示し、この合成用ガスの有効ガス含量($\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ として)が平均 80% である事を考慮に入れ純粹の合成用ガスに換算すると夫々 70.5% 、 $175\text{ cc}/\text{m}^3$ 、 $106\text{ cc}/\text{m}^3$ 、 $7.8\text{ l}/\text{m}^3$ となり、實驗室に於て純粹の合成用ガスを使用した結果と殆ど差異は無く極めて優秀な合成成績が得られたのである。

第2表 合成試験結果

日 時	實驗時間	熱水溫度 °C	反應溫度 °C	平均ガス流速 m³/hr	平均ガス流量 m³	平均ガス收縮率 %	生成物收得量 l						收 率				
							水	パ フ イ ン	ラ ン	燈 油	ガ ソ リ ン	合 成 油 合 計	ガ ソ ー ル	水 cc/m³	合 成 油 cc/m³	ガ ソ ー ル l/m³	
9月22日	pm10	0	205	205	5.4	194.2	30.5	21.3	0.8	1.1	5.0	6.9	495	110	36	2.5	
24日	am10	36	210	212													
24日	am10	36	210	212	5.4	129.4	59.0	19.5	1.5	2.3	7.4	11.2	815	151	87	5.5	
25日	am10	60	210	216													
25日	am10	60	210	212	5.3	127.3	61.9	19.4	1.5	2.8	6.4	10.7	692	152	84	5.4	
26日	am10	84	210	216													
26日	am10	84	210	212	5.3	126.5	58.6	18.0	1.9	2.5	7.3	11.7	819	142	92	6.5	
27日	am10	108	210	216													
27日	am10	108	210	212	5.3	128.1	58.0	18.8	1.3	2.1	7.3	10.7	890	147	84	6.9	
28日	am10	132	210	216													
28日	am10	132	210	212	5.1	121.2	56.5	17.3	1.6	2.2	6.5	10.3	1002	143	85	8.3	
29日	am10	156	210	215													
29日	am10	156	210	212	5.2	123.8	52.1	16.2	2.0	1.6	7.0	10.6	647	131	86	5.2	
30日	am10	180	210	214													
30日	am10	180	210	212	5.4	129.9	48.7	15.3	1.9	1.8	6.0	9.7	609	119	75	7.5	
10月1日	am10	204	210	214													
1日	am10	204	210	212	4.1	97.7	50.6	12.8	1.5	1.7	5.0	8.2	660	131	84	6.8	
2日	am10	228	212	214													
2日	am10	228	212	213	5.5	131.0	48.0	15.1	1.1	1.7	6.5	9.3	603	115	71	4.6	
3日	am10	252	212	217													
總 計 (平 均)		0	205	205	5.2	1309.1	51.3	173.7	15.1	19.8	64.4	99.3	7232	133	76	5.5	
		252	212	217													
		36	210	212	5.2	1114.9	54.1	152.4	14.3	18.7	59.4	92.4	6737	137	83	6.0	
		252	212	217													
		36	210	212	5.3	886.2	56.4	124.5	11.6	15.3	47.9	74.9	5474	140	85	6.2	
				204	216	(70.5)								(175)	(106)		

注意 熱水の温度は熱水の反應爐入口に於ける温度

ガス量には温度の補正を加へた

括弧内の値は合成用ガス中の平均有効ガス含量(80%)に換算したもの

尙この合成成績を、これまで本試験工場に於てコバルト觸媒を使用して行つた觸媒内置式合成爐及觸媒外置式合成爐による合成成績と比較すると何れに於ても殆ど同様の成績が得られて居る。しかし此等は勿論使用觸媒の活性、反應條件、合成爐等を異にしてゐるから嚴密な意味では比較出来ないが大體に於て以上の事は結論出来る。

尙本實驗を通じての觸媒の加熱状況を第4表に示した。合成爐内の各部に亘り温度の分布状況を知る事は出来なかつたが、部分的に得た分布状態を第5表に示した。此等より觸媒は大體均一に加熱されて居り、殊に合成反應の最も劇しいと思はれる合成爐の中央部に於ても殆ど温度差は認められず極めて均一に加熱せられてゐた事が認められた。これは合成爐の設計製作が極

めて適切であつた事を物語るものである。尙本合成装置の容量が大である爲か又は熱水を使用した爲であるかは判然としないが、従來の熱油加熱式合成装置に於けるより反應溫度を均一に保つ事は容易であつた。

合成用ガスのガス組成及合成反應に於けるガス組成の變化を第3表Bに表示した。これにより炭酸ガス及メタン合成の様な副反應も餘り起つて居らず、一酸化炭素と水素の消費率も従來通り、1:2.0~2.2程度となつてゐる。しかしガスの混合が不調で水素の含量が稍過剰の場合にはガス狀炭化水素(メタン系)の生成量がやゝ多くなつて居る。

合成用ガス中の硫黄含量及合成反應後反應ガス(活性炭通過前)に残留する硫黄含量を夫々第6表A及Bに示した。反應ガス中には殆んど硫黄分は痕跡の程度しか認められず、合成用ガス中に残留してゐた0.6g S/100m³程度の硫黄分は合成用觸媒中に固定されたものと思はれる。

第3表A 原料水性ガスのガス組成及硫黄含量

	ガ ス 組 成 vol.-%						硫黄含量 g S/100m ³	
	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	全 硫 黄	有機硫黄
9月22日~29日	5.6	0.2	40.7	44.9	1.4	7.2	29.6	26.4
9月29日~10月3日	5.8	0.2	38.7	45.2	1.9	8.2	28.3	28.2

第3表B 合成用ガス、反應ガスのガス組成及合成反應に於けるガス組成の變化

日 時 及 實 驗 時 間	實 驗 條 件	ガスの 種 類	ガ ス 組 成 vol.-%							消費率 CO:H ₂	ガ ス 收 縮 率 %
			CO ₂	skw	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		
9月24日am 2 28時	6 m ³ /hr	合成用	3.6	—	0.1	30.3	52.2	4.4	9.4	1:2.01	51.6
		反 應	12.0	0.2	0.2	23.8	29.8	15.5	18.5		
		残 留	5.8	0.1	0.1	11.5	14.4	7.5	9.0		
			(2.2)					(3.1)			
9月24日pm 5 43時	212~216°C 6 m ³ /hr	合成用	4.5	—	0.1	29.4	54.4	2.6	9.0	1:2.22	58.7
		反 應	15.0	0.5	0.2	23.7	25.9	17.8	16.9		
		残 留	6.2	0.2	0.1	9.8	10.7	7.3	7.0		
			(1.7)					(4.7)			
9月25日pm 2 64時	212~216°C 6 m ³ /hr	合成用	3.5	—	0.2	26.1	57.7	2.8	9.7	1:2.17	62.8
		反 應	15.5	0.1	0.1	12.1	29.4	22.1	20.7		
		残 留	5.8	0.0	0.0	4.5	10.9	8.3	7.7		
			(2.3)					(5.5)			
9月27日am 5 103時	212~216°C 6 m ³ /hr	合成用	3.0	—	0.2	26.8	57.6	3.2	9.2	1:2.38	54.7
		反 應	15.0	0.2	0.0	16.3	25.5	24.8	18.2		
		残 留	6.8	0.1	0.0	7.4	11.5	11.2	8.3		
			(3.8)					(8.0)			
9月27日pm 8 118時	212~216°C 6 m ³ /hr	合成用	3.5	—	0.0	32.5	53.5	3.1	7.4	1:2.06	59.5
		反 應	13.5	0.1	0.0	27.4	23.5	15.7	19.8		
		残 留	5.5	0.0	0.0	11.2	9.5	6.3	8.0		
			(2.0)					(3.2)			
9月28日pm 11 145時	212~215°C 6 m ³ /hr	合成用	3.0	—	0.0	27.6	60.1	1.4	7.9	1:2.13	64.0
		反 應	10.7	0.1	0.1	15.4	35.7	19.2	18.8		
		残 留	3.9	0.0	0.0	5.5	12.9	6.9	6.8		
			(0.9)					(5.5)			

9月29日pm10	212~214°C	合成用	4.0	—	0.2	29.4	53.5	4.0	8.9			
168時	6 m ³ /hr	反 應	8.2	0.5	0.0	25.0	37.6	13.4	15.3	1:2.09	52.4	
		残 留	3.9	0.2	0.0	11.9	17.9	6.4	7.3			
										(2.4)		
10月1日am 2	212~214°C	合成用	3.5	—	0.1	28.1	51.9	5.2	11.2			
196時	6 m ³ /hr	反 應	8.4	0.2	0.0	22.5	30.0	15.1	23.8	1:2.20	48.7	
		残 留	4.3	0.1	0.0	11.5	15.4	7.7	12.3			
										(0.8)		(2.5)
10月1日pm10	212~214°C	合成用	3.4	—	0.0	27.8	56.8	3.6	8.4			
216時	4.5m ³ /hr	反 應	11.1	0.1	0.0	18.3	34.8	18.7	17.0	1:2.10	54.6	
		残 留	5.0	0.0	0.0	8.3	15.8	8.5	7.8			
										(1.6)		(4.9)
10月2日pm 3	213~217°C	合成用	3.2	—	0.1	26.5	61.8	3.4	5.0			
233時	6 m ³ /hr	反 應	10.2	0.0	0.2	14.9	42.8	17.7	14.2	1:2.10	47.5	
		残 留	5.4	0.0	0.1	7.8	22.5	9.3	7.4			
										(2.2)		(5.9)

注意 skwとあるのは重炭化水素にて濃硫酸により定量した値。

合成用ガスは合成爐の入口直前に於て、反應ガスより油分を完全に除去してから即ち活性炭槽の出口に於て採取した。何れに於ても此等の兩ガスは同時に採取してゐない。残留とあるのは反應ガス組成の合成用ガス組成に對する%
括弧内の値は夫々の生成量を示す。

参考の爲當時の實驗條件とガス收縮率(ガス量には温度の補正を加へぬ)を示した。

第4表 合成爐加熱狀況

日 時	實驗 時間 時	熱水の温度°C		合成用觸媒の温度°C					熱水の 壓力ゲ ージ壓	ガ ス 流 速 m ³ /hr	ガ ス 收縮率 %
		入口	出口	上部	下部	側部	側部	中央			
9月23日am 6	8	206	206	205.5	205.5	206	205.5	205	16.2	5.6	7.2
23日pm 6	20	208.5	208.5	208.5	209	210	209.5	208.5	17.0	5.9	43.4
24日am 6	32	207.5	207.5	208	210	210	209	208	17.0	5.5	48.5
24日pm 6	44	210	210	212	213	215.5	214	212	18.1	5.8	57.2
25日am 6	56	212	212	215.5	212	218	218	213	18.5	6.1	59.2
25日pm 6	68	210	210	213	213	214	215	212	18.2	6.1	60.8
26日am 6	80	210	210	213	212	215.5	215	213	18.0	5.3	62.3
26日pm 6	92	210	210	212	211	214	214	213	18.0	5.7	59.4
27日am 6	104	210	210	212	212	216	216	212	18.0	5.8	54.7
27日pm 6	116	209.5	209	210.5	210.5	214	213.5	212	17.8	5.1	55.3
28日am 6	128	210.5	210	212	212	215	215	212	18.0	5.5	59.1
28日pm 6	140	210.5	210	212	212	215	214	212.5	18.0	5.1	59.9
29日am 6	152	210	210	212	212	214.5	214.5	213	18.0	6.1	51.4
29日pm 6	164	210	210	212	212	214	214	212	18.2	5.8	57.2
30日am 6	176	210	210	211	212	214	214	212	18.0	5.7	49.6

30日pm 6	188	210	210	211	212	214	214	212	18.0	5.4	47.0
10月 1日am 6	200	210.5	210	212	212	215	215	213	18.1	6.0	45.6
1日pm 6	212	210.5	210.5	212	212	214	213.5	212	18.3	4.6	48.0
2日am 6	224	210.5	210	212	212	214.5	214.5	212	18.1	4.5	48.1
2日pm 6	236	212	211.5	212.5	213	216	216	213.5	19.1	6.0	47.9
3日am 6	248	212	212	214	214	216	216	214	18.9	5.4	52.2

注意 参考の爲熱水の壓力と當時のガス流速及ガス收縮率(ガス量には温度の補正を加へず)を示した。尙熱水の壓力は熱水のドラムに於ける壓力を示した。

第5表 合成爐に於ける温度分布

奥よりの距離 cm	觸媒の温度 °C		
	下部	側部	中央部
0	212	—	—
10	212	214	212
20	213	215	213
30	213.5	215	213
40	212	214	212
50	212	213	210

注意 25日午後9時測定(實驗時間71時) 他の部分は熱電對の移動困難の爲測定しなかつた。

第6表 A 合成ガスの高度精製狀況

日 時	實驗時間 時	有機硫黄固定劑の温度 °C	合成用ガスの硫黄含量 gS/100m ³
9月23日am 10~pm 5	12~19	224~182	0.60
24日pm 0~pm 11	38~49	221~181	0.52
25日pm 1~pm 7	63~69	219~174	0.51
26日pm 1~pm 9	87~95	220~183	0.47
27日pm 3~28日am 1	113~123	217~179	0.67
28日pm 3~pm 11	137~145	225~180	0.64
29日pm 3~pm 8	149~154	215~181	0.66
30日am 11~pm 9	181~191	225~185	0.55
10月 1日am 8~pm 8	202~214	225~175	0.51
2日pm 4~ 3日am 0	234~242	225~185	0.68

第6表 B 反應ガス中の残留硫黄含量

日 時	實驗時間 時	合成用觸媒の温度 °C	反應ガス中に残留する硫黄含量 g S/100m ³
9月24日pm 1~pm 9	39~47	210~215	} <0.1
25日pm 2~pm 7	64~69	212~214	
26日pm 2~pm 9	88~95	212~215	
27日pm 3~翌am 1	113~123	212~215	
28日pm 4~翌am 0	138~146	212~214	
10月 3日am 1~am 6	243~248	214~217	

注意 この「反應ガス」は合成反應を終つたガスで活性炭を通過する前に採取した。

總 括

(1) コバルト系タプレツト觸媒を用ひ、容量毎時ガス處理量 6m^3 の熱水加熱式合成爐により合成試験をなした。

(2) 反應溫度 $212\sim 216^\circ\text{C}$ ，ガス流速 $6\text{m}^3/\text{hr}$ (ガス空間速度約100) に於て、ガス收縮率 56.4%，水收率 $140\text{cc}/\text{m}^3$ ，合成油收率 $85\text{cc}/\text{m}^3$ を示し、合成用ガス中の有効ガス含有量を考慮に入れると夫々70.5%， $175\text{cc}/\text{m}^3$ ， $106\text{cc}/\text{m}^3$ となり實驗室に於ける結果と殆ど差異なく、極めて好成績を得て、茲にコバルト系觸媒に關しては第二期合成試験を完了した。

文 獻

- | | | |
|-----|----------|-------|
| (1) | 化學研究所講演集 | 第 八 輯 |
| (2) | 同 上 | 第 九 輯 |
| (3) | 同 上 | 第 十 輯 |

後 記

本合成試験を爲すに際して、裝置の設計及建設には兒玉信次郎，橋本義一郎，平尾說市；觸媒の製造には村田義夫；水性ガスの發生には舟阪渡，橋本義一郎；電解水素の製造には舟阪渡；平尾說市，湯淺幸雄，白石博；ガスの精製には舟阪渡；合成試験には兒玉信次郎，舟阪渡，橋本義一郎，村田義夫，田原秀一，松村彰一，河東準，多羅間公雄，近藤禎造，平尾說市，湯淺幸雄，白石博，櫻井武雄，平井直行，大路源一，卯尾義行，田中辰男，辻田雅司，岩本健二郎，水谷内剛，中井周二，澤田安久；以上の諸氏が夫々を主として擔當し，他に本試験工場員一同の協力により遂行されたのである。

株式會社住友本社及住友化學工業株式會社より財政上及技術上多大の御援助を得た。殊に津上雄三及八木裕兩氏より技術上多大の御助力を得た。茲に記して感謝の意を表する。

熱水加熱式合成裝置の設計製作及本實驗を爲すに際して、川崎重工業株式會社より技術上多大の御援助を得た。殊に大野俊彦，郷田兼則兩氏より技術上多大の御助力を得た。茲に記して感謝の意を表する。

松永六二先生より引續き種々御助力を賜つて居るが、殊に熱水加熱式合成裝置の設計製作及本實驗を爲すに際しては多大の御助力を賜はつた事を茲に記して感謝の意を表するものである。

尙本實驗を爲すに際して北海道人造石油株式會社の中井周二氏及玉造船所の澤田安久氏の御助力を得た。

(昭和14年11月)